

Bibliographic Information

Aromatic polycarbonates and their manufacture. Takemoto, Hidemi; Funakoshi, Wataru; Sasaki, Katsuji. (Teijin Ltd, Japan). Jpn. Kokai Tokkyo Koho (1995), 4 pp. CODEN: JKXXAF JP 07053709 A2 19950228 Heisei. Patent written in Japanese. Application: JP 93-204181 19930818. CAN 122:316013 AN 1995:561641 CAPLUS (Copyright 2003 ACS on SciFinder (R))

Patent Family Information

<u>Patent No.</u>	<u>Kind</u>	<u>Date</u>	<u>Application No.</u>	<u>Date</u>
JP 07053709	A2	19950228	JP 1993-204181	19930818
JP 3188062	B2	20010716		

Priority Application

JP 1993-204181	19930818
----------------	----------

Abstract

The high-quality arom. polycarbonates with free arom. monool content ≤ 30 ppm, free arom. diol content ≤ 50 ppm, and free arom. carbonate diester content ≤ 50 ppm are manufd. by reaction of arom. diols and arom. carbonate diesters in the molten state and treating the resulting polycarbonates with av. particle size ≤ 2000 μm under ≤ 1 mmHg or in inert gas flow at $\geq 80^\circ$ and a temp. to maintain the powdery state. Thus, 1370 parts 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane (I) and 1350 parts di-Ph carbonate (II) were polymd. in presence of bisphenol A disodium salt to give a polycarbonate (free phenol content 10 ppm), which was crushed into 500- μm powders and treated at 135° for 20 h in N, resulting no free phenols, 10 ppm free I, and 0.4 ppm free II.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-53709

(43) 公開日 平成7年(1995)2月28日

(51) IntCl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 64/30	N P Y			
	N P U			
64/04	N P T			

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号	特願平5-204181	(71) 出願人	000003001 帝人株式会社 大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号
(22) 出願日	平成5年(1993)8月18日	(72) 発明者	竹本 英海 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社岩国研究センター内
		(72) 発明者	船越 渉 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社岩国研究センター内
		(72) 発明者	佐々木 勝司 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社岩国研究センター内
		(74) 代理人	弁理士 大島 正孝

(54) 【発明の名称】 芳香族ポリカーボネートおよびその製造方法

(57) 【要約】

【構成】 芳香族ジヒドロキシ化合物と芳香族炭酸ジエステルを加熱溶融下反応させて得られた芳香族ポリカーボネートであって、該芳香族ポリカーボネートは、

(1) 遊離芳香族モノヒドロキシ化合物の含有量が30ppm以下、(2) 遊離芳香族ジヒドロキシ化合物の含有量が50ppm以下、且つ(3) 遊離芳香族炭酸ジエステルの含有量が50ppm以下であることを特徴とする芳香族ポリカーボネート。この芳香族ポリカーボネートは、反応後粉砕して特定粉末状とし、粉末状を維持しながら加熱して、真空下または不活性ガス流通下に保持することにより製造される。

【効果】 毒性、腐食性、成形時での焼け、分子量低下、成形時の物性低下などの問題が低減された高品質の芳香族ポリカーボネートが提供される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 芳香族ジヒドロキシ化合物と芳香族炭酸ジエステルを加熱溶融下反応させて得られた芳香族ポリカーボネートを、平均粒径が2000 μ 以下の粉体状態で、80℃以上で粉体状を維持し得る温度条件下に、且つ1mmHg以下の真空中あるいは不活性ガス流通下に保持することを特徴とする、(1)遊離芳香族モノヒドロキシ化合物の含有量が30ppm以下、(2)遊離芳香族ジヒドロキシ化合物の含有量が50ppm以下、且つ(3)遊離芳香族炭酸ジエステルの含有量が50ppm以下である芳香族ポリカーボネートの製造方法。

【請求項2】 芳香族ジヒドロキシ化合物と芳香族炭酸ジエステルを加熱溶融下反応させて得られる芳香族ポリカーボネートであって、該芳香族ポリカーボネートは、

(1)遊離芳香族モノヒドロキシ化合物の含有量が30ppm以下、(2)遊離芳香族ジヒドロキシ化合物の含有量が50ppm以下、且つ(3)遊離芳香族炭酸ジエステルの含有量が50ppm以下であることを特徴とする芳香族ポリカーボネート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、芳香族ポリカーボネートおよびその製造方法に関するものであり、更に詳しくは遊離芳香族モノヒドロキシ化合物量、遊離芳香族ジヒドロキシ化合物量および遊離芳香族炭酸ジエステル量が極めて低減された高品質の芳香族ポリカーボネートおよびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ビスフェノールAとホスゲンとの界面重縮合から得られるポリカーボネート樹脂は、その優れた機械的特性、熱的特性から各種用途に幅広く用いられているが、有毒であるホスゲンを利用することで安全性に問題があり、また溶媒として塩化メチレンを使用することで地球環境破壊などの問題点が多い。そこで最近塩化メチレンやホスゲンを使用しないエステル交換法が脚光を浴びているが、このエステル交換法は反応で生成するフェノール等の芳香族モノヒドロキシ化合物を系外へ除去しながら反応を進める方法であるため、得られるポリカーボネート樹脂に遊離芳香族モノヒドロキシ化合物の残存が避けられず、この樹脂を使用した光ディスク等に代表されるポリカーボネート成形物は腐食性、毒性等の問題が生じる。また溶融状態のポリカーボネートは重合液そのままベレット化されるため、界面重縮合法のように未反応の芳香族ジヒドロキシ化合物は系外へ抽出されことなく未反応の遊離芳香族ジヒドロキシ化合物や芳香族炭酸ジエステルの残存が避けられない。このような、樹脂を使用した光ディスク等に代表されるポリカーボネート成形物は成形時の焼け、分子量低下、および物性低下等の問題が生じる。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】そこで本発明者らは、エステル交換法により得られた芳香族ポリカーボネートについて、腐食性、毒性、成形時の焼け、分子量低下および物性低下などの問題がなく、しかも光ディスクなどの情報媒体の素材として利用できる極めて高品質のものを得るために研究を進めたところ、その芳香族ポリカーボネート中の遊離芳香族モノヒドロキシ化合物、芳香族ジヒドロキシ化合物および芳香族炭酸ジエステルの残存量をそれぞれ或る特定量以下とすればよいことが見出された。

【0004】さらにこのような高品質を有する芳香族ポリカーボネートは、エステル交換反応後、溶融条件下で高真空において長時間攪拌しても得ることは極めて困難であり、また長時間溶融状態を維持すると、分解や着色が起り品質の劣化が認められることもわかった。本発明者らは前記した高品質の芳香族ポリカーボネートはエステル交換反応後、一旦固体化し、粉碎して特定の粒径の粉体とし、その粉体を保持しながら、加熱条件下で高真空下或いは不活性ガス流通下に維持することにより、容易に得ることができることが見出された。しかもこのように粉体状態で加熱しても、芳香族ポリカーボネートは分解や着色は起らず所望の高品質のものが得られることが見出された。

【0005】

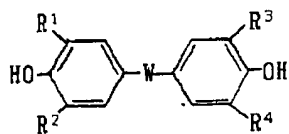
【課題を解決するための手段】かくして本発明によれば、芳香族ジヒドロキシ化合物と芳香族炭酸ジエステルを加熱溶融下反応させて得られた芳香族ポリカーボネートを、平均粒径が2000 μ 以下の粉体状態で、80℃以上で粉体状を維持し得る温度条件下に、且つ1mmHg以下の真空中あるいは不活性ガス流通下に保持することを特徴とする、(1)遊離芳香族モノヒドロキシ化合物の含有量が30ppm以下、(2)遊離芳香族ジヒドロキシ化合物の含有量が50ppm以下、且つ(3)遊離芳香族炭酸ジエステルの含有量が50ppm以下である芳香族ポリカーボネートの製造方法が提供され、さらに本発明によれば、芳香族ジヒドロキシ化合物と芳香族炭酸ジエステルを加熱溶融下反応させて得られる芳香族ポリカーボネートであって、該芳香族ポリカーボネートは、(1)遊離芳香族モノヒドロキシ化合物の含有量が30ppm以下、(2)遊離芳香族ジヒドロキシ化合物の含有量が50ppm以下、且つ(3)遊離芳香族炭酸ジエステルの含有量が50ppm以下であることを特徴とする芳香族ポリカーボネートが提供される。

【0006】以下本発明についてさらに詳しく説明する。本発明の対象となる芳香族ポリカーボネートは、芳香族ジヒドロキシ化合物と芳香族炭酸ジエステルとのエステル交換反応により得られたものである。その際、一方の原料として使用される芳香族ジヒドロキシ化合物は下記一般式で表わされるものである。

【0007】

3

【化1】



【0008】(式中 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~4のアルキル基またはフェニル基であり、Wは結合手、炭素数1~6のアルキリデン基、炭素数1~6のアルキレン基、炭素数3~8のシクロアルキリデン基、炭素数3~8のシクロアルキレン基、フェニル置換された炭素数1~6のアルキレン基、酸素原子、スルホン結合、スルフィド結合またはスルホキシド結合を示す)

【0009】前記一般式で表わされる芳香族ジヒドロキシ化合物の具体例を示すと、例えばビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、4,4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘプタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジクロロフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジプロモフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニルオキサライド)、ビス(3,5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル)オキサライド、p,p'-ジヒドロキシジフェニル、3,3'-ジクロロ-4,4'-ジヒドロキシジフェニル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィドおよびビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホキシドなどが挙げられる。

【0010】さらに前記一般式で表われる化合物以外の、例えばジヒドロキシベンゼン、レゾルシノール、ハイドロキノ、1,4-ジヒドロキシ-2,5-ジクロロベンゼンおよび1,4-ジヒドロキシ-3-メチルベンゼンなども芳香族ジヒドロキシ化合物として使用することができる。前述した芳香族ジヒドロキシ化合物のうち、特に2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンが好ましい。一方もう一つの原料である芳香族炭酸ジエステルとしては、例えばジフェニルカーボネート、ジナフチルカーボネートおよびビス(ジフェニル)カーボネートが挙げられる。これらのうち特にジフェニルカーボネートが好ましい。

【0011】芳香族ポリカーボネートを得るためのエステル交換反応は、通常不活性ガス雰囲気下で芳香族ジヒドロキシ化合物と芳香族炭酸ジエステルとを加熱しながら攪拌して生成する芳香族モノヒドロキシ化合物を留出させる方法で行われる。重合速度を速めるために重合触媒を用いることもできる。重合触媒としては水酸化ナトリウムや水酸化カリウムなどのアルカリ金属、及びアルカリ土類金属の水酸化物類；ホウ素やアルミニウムの水

4

酸化物のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩または第4級アンモニウム塩類；アルカリ金属及びアルカリ土類金属のアルコキシド類；アルカリ金属及びアルカリ土類金属の有機酸塩類；亜鉛化合物類；ホウ素化合物類；ケイ素化合物類；ゲルマニウム化合物類；有機スズ化合物類；鉛化合物類；オニウム化合物類；アンチモン化合物類；マンガン化合物類；チタン化合物類；ジルコニウム化合物類などの通常エステル化反応、エステル交換反応に使用される触媒を用いることができるが、これらに限定されるものではない。触媒を用いる場合1種だけを用いても良いし、2種以上を組み合わせ用いても良い。これらの触媒の使用量は原料の芳香族ジヒドロキシ化合物に対し0.0001~1重量%、好ましくは0.0005~0.5重量%、更に好ましくは0.001~0.1重量%の範囲で選ばれる。

【0012】本発明の特徴とすることは、前記エステル交換で得られた芳香族ポリカーボネートに物理的な手法を用いて芳香族ポリカーボネート中の遊離芳香族モノヒドロキシ化合物量、遊離芳香族ジヒドロキシ化合物量および遊離芳香族炭酸ジエステル量を低減させることにより芳香族ポリカーボネートによる腐食性、毒性、成形時での焼け、分子量低下、成形物の物性低下の問題を低減できることである。物理的な手法としては得られた芳香族ポリカーボネートを粉砕機にて2000 μ 以下、好ましくは1000 μ 以下、実際的には200 μ ~1000 μ の粉末状に粉砕し、これを80℃以上でかつ粉体状を維持し得る温度条件を保った処理槽に入れ、1mmHg以下の高真空で数時間処理する方法または不活性ガスを流通させる方法である。好ましい温度は80℃から、ガラス転移温度より5℃低い温度までの範囲の温度である。

【0013】本発明の芳香族ポリカーボネート中の遊離芳香族モノヒドロキシ化合物の量としては30ppm以下、好ましくは10ppm以下、更に好ましくは5ppm以下であり光ディスク用途のような腐食性が問題とされるポリカーボネートでは1ppm以下が好ましく、食品用途のような毒性が問題とされるポリカーボネートでは遊離芳香族モノヒドロキシ化合物を本質的に含まないことが好ましい。

【0014】本発明の芳香族ポリカーボネート中の遊離芳香族ジヒドロキシ化合物の量としては50ppm以下、好ましくは10ppm以下、更に好ましくは5ppm以下である。

【0015】本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂中の遊離芳香族炭酸ジエステルの量としては50ppm以下、好ましくは10ppm以下、更に好ましくは5ppm以下である。遊離芳香族炭酸ジエステルは加水分解によりフェノールを生成するので光ディスク用途のような腐食性が問題とされるポリカーボネートでは1ppm以下が好ましく、食品用途のような毒性が問題とされるポ

5

リカーボネートでは遊離芳香族炭酸ジエステルを本質的に含まないことが好ましい。

【0016】本発明による芳香族ポリカーボネートの物理的処理時間によって遊離芳香族モノヒドロキシ化合物、遊離芳香族ジヒドロキシ化合物および遊離芳香族炭酸ジエステル量を制御することができ、実質的にこれらを含まない芳香族ポリカーボネートを製造することもできる。かくして得られる芳香族ポリカーボネートは遊離芳香族モノヒドロキシ化合物量、遊離芳香族ジヒドロキシ化合物量および遊離芳香族炭酸ジエステル量が極めて少なく、そのため、かつ腐食性、毒性、成形時での焼け、分子量低下、成形物の物性低下の問題の少ない特性を示す。

【0017】

【実施例】以下実施例中の%及び部は特に断らない限り重量%または重量部である。粘度平均分子量は0.7 g/dlの塩化メチレン溶液をウペローデ粘度計を用い固有粘度を測定し、次式により粘度平均分子量を求めた。

$$[\eta] = 1.23 \times 10^{-4} M^{0.83}$$

芳香族ポリカーボネートの遊離芳香族モノヒドロキシ化合物、遊離芳香族ジヒドロキシ化合物、および遊離芳香族炭酸ジエステルの定量は、ガスクロマトグラフで行った。

【0018】実施例1

攪拌機、蒸留塔を備えた反応器に2,2-ビス(4-ヒドロキシフェノール)プロパン1370部、ジフェニル

6

カーボネート1350部、触媒としてビスフェノールAジナトリウム塩0.016部を仕込み窒素置換を行った。この混合物を160℃まで加熱して、攪拌しながら溶解させた。次いで減圧度を30mmHgとして200℃まで加熱し1時間で大半のフェノールを留去した。ついで290℃まで温度を上げ、減圧度1mmHgとして0.5時間反応を行うと粘度平均分子量22500のポリカーボネート樹脂が得られた。このものの遊離フェノール含量は10ppmであった。次にこのペレット粉碎機にて500μの形状に粉碎し、粉碎ポリカーボネート10kgを135℃の乾燥窒素が毎分50L流通できる処理槽に仕込み、20時間処理した。このものの遊離フェノールは検出されず、遊離2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンは10ppmであり、遊離ジフェニルカーボネートは0.4ppmであった。

【0019】参考例

135℃の乾燥窒素の流通前のポリカーボネート中の遊離フェノールは70ppm、遊離2,2-ビス(4-ヒドロキシフェノール)プロパンは75ppm、遊離ジフェニルカーボネートは90ppmであった。

【0020】

【発明の効果】本発明によればエステル交換法で製造された芳香族ポリカーボネートから毒性、腐食性、成形時での焼け、分子量低下、成形物の物性低下の問題の低減された高品質の芳香族ポリカーボネートを供給することができる。